

⑨ 日本国特許庁 (JP)

⑩ 特許出願公開

⑪ 公開特許公報 (A)

昭55-162331

⑫ Int. Cl.<sup>3</sup>  
B 01 D 53/34

識別記号  
130

庁内整理番号  
7404-4D

⑬ 公開 昭和55年(1980)12月17日

発明の数 1  
審査請求 有

(全 7 頁)

⑭ 硝素酸化物を含む排ガスの湿式無害化法

小田原市中曾根35-5

⑮ 出願人 田中実

小田原市中曾根35-5

⑯ 特願 昭54-68837

⑰ 代理人 弁理士 木村正巳 外1名

⑭ 出願 昭54(1979)6月4日

⑮ 発明者 田中実

明細書

1. 発明の名称

硝素酸化物を含む排ガスの湿式無害化法

2. 特許請求の範囲

(1) (a) 硝素酸化物を含むガス流に空気を混合して該ガス温度を45℃以下にする工程、(b)得られた冷却ガスを水分含量30%以下の活性炭をそなえた酸化触媒層を通してガス流に含まれる硝素酸化物を二酸化窒素に酸化すると共に活性炭に吸着させる工程および(c)(d)工程からの活性炭を15% (重量) 以上の濃度の亜硫酸塩水溶液で洗滌して活性炭に吸着された二酸化窒素を窒素ガスに還元すると同時に活性炭を再生する工程を包含することを特徴とする硝素酸化物を含む排ガスの湿式無害化法。

(2) 上記排ガス流は脱硫工程から来るガス流である特許請求の範囲第1項記載の方法。

(3) 上記(a)工程において金属酸化物の触媒層を通して試活した空気を硝素酸化物を含むガス

流に混合する特許請求の範囲第1項記載の方法。

(4) 上記(b)工程において、ガス流中に含まれる硝素酸化物の酸化を金属酸化物と活性炭との共存下で行なり特許請求の範囲第1項記載の方法。

(5) 上記(b)工程において、各活性炭層の上方にそれぞれ洗滌装置をそなえた多段酸化触媒層を用いる特許請求の範囲第1項記載の方法。

(6) 上記(c)工程における還元剤は亜硫酸のアンモニウム塩、アルカリ金属塩およびアルカリ土類金属塩である特許請求の範囲第1項記載の方法。

(7) 上記(a)工程において排ガスに混合する空気は圧縮、断熱膨張により冷却した空気である特許請求の範囲第1項記載の方法。

3. 発明の詳細な説明

本発明は硝素酸化物 ( $NO_x$ ) を含む工業排ガス、燃焼排ガスから湿式法により上記有害物質を除去し、かつ硝酸イオンおよび亜硝酸イオンなどの二

(1)

(2)

次公害のおそれのある有害物質を排出しない脱硝法に関するもので、とくに従来の湿式脱硫装置の後に設置し、脱硫と脱硝とを直列に行なうことができる利点がある。

燃焼設備、工業設備よりの排ガス中に含まれる窒素酸化物を湿式法により脱硝して無害化する試みは種々実施された。特に排ガス中に含まれる  $NO_x$  を燃焼排ガスに含まれる  $SO_2$  で還元して無害化できれば好都合であると期待されているが、いまだ充分な成果が得られていない。

その主な原因は、窒素酸化物のうち  $NO_2$  は水に対して溶解度も大きく還元剤により容易に窒素に還元されて無害化するが  $NO$  は水に対して難溶性であつて反応性に乏しく簡単に還元されないため無害化は困難であるためである。

本発明者は総意研究の結果、 $NO_x$  を直接還元する方法を採用せず、気相反応で一度  $NO_2$  に酸化した後改めて液相反応にて窒素ガスに還元する湿式無害化法を発見して本発明に到達した。更に詳細に説明すれば、本発明は(a)窒素酸化物を含むガス

(3)

流に空気を混合して該ガス温度を45℃以下にする工程、(b)得られた冷却ガスを水分含量30% (重量) 以下の湿潤活性炭をそなえた酸化触媒層に通してガス流に含まれる窒素酸化物を二酸化窒素に酸化すると共に活性炭に吸着させる工程、および(c)工程よりの活性炭層を濃度15% (重量) 以上の亜硫酸塩水溶液で洗浄して活性炭に吸着させた二酸化窒素を窒素ガスに還元すると同時に活性炭を再生する工程を包含する排ガス中特に脱硫工程後の工業排ガスおよび燃焼排ガスに含まれる窒素酸化物を湿式無害化する方法に関するものである。

#### 冷却工程

排ガス中に含まれる  $NO$  を  $NO_2$  に酸化する反応速度は低温である程速くなる。排ガスの温度を45℃以下にすれば窒素酸化物の酸化反応速度は相当に速くなる。しかしながら普通脱硫装置をでた排ガスは60℃前後であるのでこれを更に冷却することは処理ガス量が多量であるため工学的には困難である。従つて  $NO$  の酸化反応は低温ほどよい

(4)

ことがわかつていても低温で酸化する方法が採用されなかつた理由の一つとも考えられる。排ガスの冷却には一般に散水による冷却法が採用されるが、排ガスに含まれる窒素酸化物の濃度が低い場合には空気を混合する方式が排ガス中の酸素濃度を増大させしがも次工程の  $NO$  の酸化にも有利であることから本発明では空気を混合して排ガスの温度を45℃以下に冷却する方法を採用した。本発明方法では排ガスと空気との強い攪拌混合を実施するため圧縮空気(2kg/cm<sup>2</sup>以下)を使用するのが有利でありまた圧縮後断熱膨張により冷却した空気を使用することもできる。

#### 酸化工程

排ガス中に含まれている窒素酸化物を二酸化窒素に酸化する方法には、従来(1)次亜塩素酸ソーダなどの酸化剤による方法、(2)オゾンによる酸化法および(3)活性炭、シリカゲルなどの触媒による方法が報告されているが、公害防止の見地に限つてみてもこれらの方法には次のような欠点がある。すなわち亜塩素酸ソーダおよびオゾンなどの酸化

剤による酸化法では硝酸塩、亜硝酸塩のほか多量のオゾンを必要とする欠点がある。

また活性炭吸着法では、活性炭の再生に問題があり、不活性ガスによる高濃度脱着再生法が提案されているが回収された高濃度の  $NO$  の処理に難点がある。また酸化剤として活性炭を使用すれば排ガス中に含まれる  $NO$  は  $NO_2$  に酸化され、 $NO_2$  は容易に活性炭に吸着されるが  $NO$  は殆んど吸着されない。従つて排ガス中に含まれる  $NO$  を  $NO_2$  に酸化後活性炭層を通過させれば排ガスに含まれる窒素酸化物の除去は可能になる。

活性炭の酸化吸着能力は乾燥時が最も良好であるが、乾燥に要する設備、操作、時間および費用を考慮に入れると実用上完全乾燥状態が最も良い方法であるとは限らない。湿潤状態あるいは半乾燥状態がより有利な場合もありうる。

活性炭の湿潤状態と  $NO$  除去率との関係を示す第1表から水分含量30% (重量) 以下の湿潤活性炭を使用すれば95%以上の  $NO$  除去率が達成できることが明らかである。

(5)

(6)

また活性炭によるNOの酸化を促進するため活性炭に金属酸化物を混合した活性炭-金属酸化物混合触媒を使用すれば一層有利である。

更に排ガスに混合する空気を混合前予じめ金属酸化物触媒層を通じて賦活して使用すれば NO の酸化を一層促進することができる。使用される金属酸化物触媒は例えば黄土、酸化鉄、沼鉄鉱および鉄くづである。

NO の酸化を実施するための装置は固定床触媒をそなえたものであるが、各段の上方にそれぞれ洗滌装置をそなえた多段式酸化塔を使用すれば同一装置で酸化と次工程の洗滌（触媒の再生）とを実施できるので従来法のように複数塔式として切替操作をする必要がないので有利である。

還元工程

排ガスに含まれる  $\text{NO}$  を酸化吸着した活性炭は、亜硫酸塩の水溶液で洗浄すれば窒素ガスに還元される。第2表および第3表より  $\text{NO}_2$  を吸着した活性炭を亜硫酸塩水溶液で洗浄すれば  $\text{NO}_2$  の除去率は100%に達することが示されている。これより

還元剤水溶液の濃度は 1.5 % ( 質量 ) 以上が適当であることがわかつた。

この濃度では排ガス中の窒素酸化物の除去率は  
ほぼ完全になると共に活性炭洗浄後の排液中には  
 $\text{NO}_2^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ イオンは殆んど存在せず、大部分は  
窒素ガスに還元された。

更に第4表より還元剤水溶液の濃度は20ないし30%（重量）が適当である。

本発明方法で使用できる亜硫酸塩はアンモニウム塩、アルカリ金属塩およびアルカリ土類金属塩である。

以下に添附図面によつて本発明を説明するが、  
これに限定されるものではない。

第1図は活性炭よりなる固定床媒層をそなえた酸化塔を使用した場合の排ガスの湿式脱硝法のフローシートを示したものである。

第1図において、脱硫工程から来る脱硫された排ガス(1)は導管(3)より吹き込まれた空気と混合した後、上記酸化塔(4)の塔頂から送入し、排ガス中に含まれる NO を活性炭触媒層(8)上で NO<sub>2</sub> に酸化、

( 8 )

吸着された後該塔の塔底から導管(7)により系外に排出する。次に  $\text{NO}_2$  を吸着した活性炭触媒層(8)は導管(9)から還元剤水溶液からなる洗滌液によつて洗浄し、洗浄後排液は導管(10)から排出して容器(11)に集められる。容器(11)に集められた洗滌液はポンプ(12)、導管(9)により循環使用される。一部は導管(13)から系外に排出される。新しい洗滌液は導管(2)により循環液に加えられる。洗浄後の活性炭層は再生され、 $\text{NO}_2$  の酸化に使用される。

また第2図は本発明の一変型であつて酸化塔として2以上の活性炭触媒層をそなえしかも各触媒層の上方にそれぞれ洗浄装置をそなえた多段酸化塔を使用した場合の排ガス湿式脱硝法のフローシートを示したものである。詔塔において、NOを酸化吸着後一段づゝ逐次洗浄すれば他の段では水切り（半乾燥）が行なわれ、排ガス中に含まれるNOを酸化吸着するに適當な水分含量（30%以下）の活性炭触媒層にことができる。酸化塔全体からみればNO<sub>x</sub>の除去と活性炭触媒層の再生とを同時に行なうことが可能となり、従来法のよ

うに洗濯機を必要としない利点がある。

更に本発明の他の一変型では第3図に示すように排ガス(1)に混合する空気ははじめ金属酸化物触媒(2)をそなえた酸化塔(3)に送られ賦活した後に排ガス(1)に混合される。

61

NO 濃度 250 PPM, NO<sub>2</sub> 濃度 50 ないし 100 PPM および SO<sub>2</sub> 濃度 1000 PPM を含む排ガスを活性炭処理し、NO<sub>x</sub> 特に NO および SO<sub>2</sub> の除去率をそれぞれ調べた。吸着に使用した活性炭の状態および接触時間は第 1 表を示した。

( 10 )

( 9 )

第1表 活性炭による  $\text{NO}_x$  および  $\text{SO}_2$  の吸着

番号	活性炭の状態	水分 %	PH	接触時間 (秒)	吸着時間 (hr)	NO除去率 (%)	吸着量 $\text{kg}/\text{m}^3$		吸着量 $\text{SO}_2$
							NO	$\text{NO}_2$	
1	乾燥	0 ~ 8.2	~	3	>3.8	100 ~ 92	>32.2	>26.6	( $\text{SO}_2$ ガスなし )
2	水蒸気	27 ~ 8	7.6	3	2.3	85 ~ 60	15.4	9.4	( * * )
3	*	62 ~ 30	2.7	3	1.3	( $\text{NO}_x$ ガスなし )	100 ~ 87	129.1	
4	5% 塩酸水	68 ~ 34	3.2	3	1.3	( * * )	100 ~ 55	114.8	
5	*	25 ~ 16	7.7	4.5	1.3	97 ~ 0	6.2	3.3	100 ~ 71
6	10% 塩酸水	25 ~ 16	6.7	4.5	1.3	96 ~ 33	6.8	2.1	100 ~ 93
7	10% 塩酸水	23 ~ 14	2.2	4.5	1.6	92 ~ 25	6.8	0.8	100 ~ 99
8	30% *	24 ~ 12	7.3	4.5	>2.9	99	>12.3	>8.5	( $\text{SO}_2$ ガスなし )

(11)

(注) 表中、吸着時間は No. 1 において NO 除去率が 100 % から 92 % に低下するまでの時間 (hr) をいう。

表中、No. 8 が最も結果を示している。

第1表より排ガス中に  $\text{SO}_2$  が存在していると  $\text{NO}_x$ 、特に NO の吸着は著しく阻害され、 $\text{SO}_2$  の吸着が終了した後 NO の吸着が始まる。このことは  $\text{NO}_x$ 、 $\text{SO}_2$  の活性炭による同時処理は可能であるが、能率的ではなく、 $\text{SO}_2$  をはじめ他の方法で除去した後 NO のみを活性炭処理するのが得策であることがわかった。

次に第1表 No. 8 に示す条件で活性炭に液化吸着された窒素酸化物 ( $\text{NO}_x$ ) を濃度 30 % の亜硫酸アンモニウム塩の水溶液で洗浄した場合、経過時間と NO および  $\text{NO}_2$  の除去率 (%) との関係を第2表に示した。

更に第2表において活性炭に吸着された NO および  $\text{NO}_2$  の脱着試験結果を第3表に示した。

第2表より亜硫酸アンモニウム塩水溶液による窒素酸化物の除去は NO より  $\text{NO}_2$  が良好であることがわかった。

(12)

(13)

第2表 活性炭吸着、塩酸アンモニウム水溶液脱着によるNO<sub>x</sub>処理

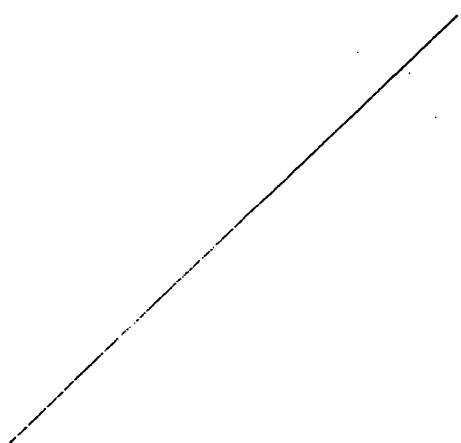
通 過 時 間 (hr)	NO		NO <sub>2</sub>		除去率%
	入口PPM	出口PPM	入口PPM	出口PPM	
0.5	17.0	17	9.0	7.0	0
1.5	27.0	17	9.4	8.0	0
3.0	22.0	7	9.7	8.0	0
6.0	26.0	1	10.0	2.70	0
10.0	30.0	0	10.0	2.60	0
16.0	27.0	5	9.8	1.70	0
22.0	15.0	5	9.7	1.00	0
29.0	20.0	5	9.8	3.50	0

(14)

第3表 空気バランス	入		出		分析55-162331(5)
	NOよりのN	202.4%	NO <sub>2</sub> よりのN	249.6%	
合計	452.0		41.5	9%	
差(N <sub>2</sub> として放出)			410.5	9.5%	

(15)

次に塩素酸化物を酸化吸着した活性炭の脱着に  
使用する洗浄液中の塩酸酸性水溶液の濃度とNO  
およびNO<sub>2</sub>の除去率との関係を第4表に示した。



(16)

第4表 垂直酸アソニウム水溶液によるNO<sub>x</sub>の洗浄

吸収液濃度	NO			NO <sub>2</sub>			処理液pH	液中の亞硝酸イオン分 吸収液中の %
	入口PPM	出口PPM	除去率	入口PPM	出口PPM	除去率		
10 %	270	180	28 ~ 40	100	30	60 ~ 88	4.1	6.2
20	220	110	31 ~ 63	260	7	96 ~ 98	7.9	0.5
30	210	110	44 ~ 63	320	6	97 ~ 99	7.7	0.2

(17)

第4表よりNO<sub>2</sub>の除去率がNOの除去率より良好であることがわかつた。更に洗浄液中の亞硝酸塩の濃度は20%ないし30%が適当であることがわかつた。

また脱着後の洗浄液中のNO<sub>2</sub><sup>-</sup>、NO<sub>3</sub><sup>-</sup>イオン含量は微量で、大部分の亞硝酸イオンは空素ガスに還元された。

上記の洗浄液を使用することによつて排ガス中にNOガスが含まれたりまた脱着(後の洗浄)液中にNO<sub>2</sub><sup>-</sup>イオン、NO<sub>3</sub><sup>-</sup>イオンが含まれたりする従来法の問題点を解決することができた。

#### 4. 図面の簡単な説明

添付図面第1図ないし第3図は本発明方法のフローシートを示したものである。

第1図は、单一の固定床触媒層をそなえた酸化塔を使用した場合のフローシートを示したもの。

第2図は複数の固定床触媒層をそなえた酸化塔を使用した場合のフローシートを示したもの。

第3図は金属性触媒層をそなえた酸化塔によつてはじめ試活した空気を混合する方式の本発明方法の

フローシートを示したものである。

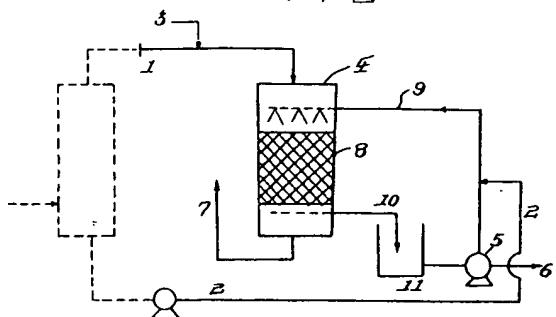
図において、①部分は脱着工程を示したものである。

1...脱着後の排ガス、2...脱着排液、3...混合用空気、4...酸化塔、5...ポンプ、6...排液用導管、7...排ガス用導管、8...酸化触媒層、9...洗浄液用導管、10...脱着排液用導管、11...容器、12...酸化触媒層、13...酸化塔。

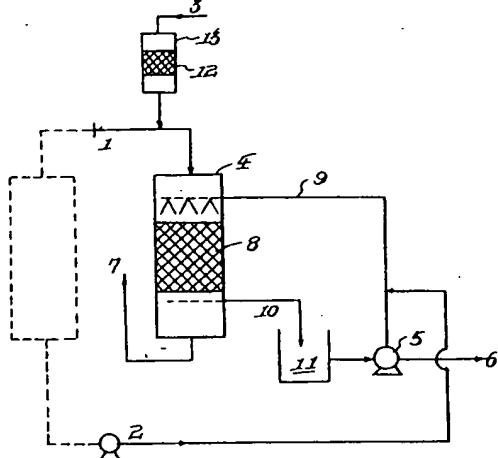
(18)

(19)

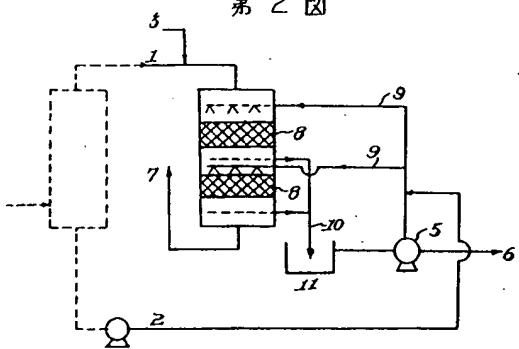
第1図



第3図



第2図



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- BLACK BORDERS**
- IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- FADED TEXT OR DRAWING**
- BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- SKEWED/SLANTED IMAGES**
- COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- GRAY SCALE DOCUMENTS**
- LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**